

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-110474

⑮ Int. Cl.⁵

C 23 C 18/16
18/42

識別記号

庁内整理番号

6919-4K
6919-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)4月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 銀めっきの後処理方法

⑰ 特 願 平2-229497

⑱ 出 願 平2(1990)3月30日

⑲ 発 明 者 石 垣 治 久 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会社明電舎内
⑳ 発 明 者 海 野 恵 美 子 東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会社明電舎内
㉑ 出 願 人 株 式 会 社 明 電 舎 東京都品川区大崎2丁目1番17号
㉒ 代 理 人 弁 理 士 志 賀 富 士 弥 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

銀めっきの後処理方法

2. 特許請求の範囲

- (1) (1) 素材に銀めっきを施す工程、
(2) 前記銀めっきを湯洗する工程、
(3) 湯洗した前記銀めっきを空気乾燥する工程、
(4) 乾燥した前記銀めっきをSH基を有する有機化合物で処理する工程、
(5) 処理された前記銀めっきを湯洗する工程、
(6) 湯洗した前記銀めっきを空気乾燥する工程、
からなる銀めっきの後処理方法。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明は銀めっきの後処理方法に関し、更に詳細にはめっき表面にシミが現れず、しかもめっき表面の变色防止効果が高い銀めっきの後処理方法に関する。

B. 発明の概要

本発明は銀めっきの後処理方法において、銀めっきを施した素材のめっき表面をSH基を有する有機化合物を用いて処理した後、湯洗してから乾燥することにより、めっき表面にシミが現れず、しかもめっき表面の变色防止効果が高い銀めっき品を得ることを可能とする。

C. 従来の技術

銀は熱および電流の良導体であり、電気部品、食器、装飾部品、医療用器材部品、楽器などのめっきに広く使用されている。

ところで、銀めっき品は空気中で変色しやすく、特に大気中の硫化ガス（主として硫化水素）により硫化銀を生成し、褐色に変色するため、外観および電氣的接触が悪くなるという問題があった。この問題を解決するため、銀めっき表面に後処理を施す変色防止処理が行われている。

この変色防止処理としては、その防止剤としてメルカプタンが一般に知られている。

一方、銀めっきの現状工程では銀めっき後における乾燥を早めるため、通常水切り剤処理が行われている。

D. 発明が解決しようとする課題

を有する有機化合物を用いて処理した後、湯洗してから乾燥することにより、銀めっき表面にシミが生ぜず、しかも銀の変色を防止できることを見出し、本発明に係る銀めっきの後処理方法を完成した。

即ち、本発明に係る銀めっきの後処理方法は、

- (1) 基材に銀めっきを施す工程、
 - (2) 前記銀めっきを湯洗する工程、
 - (3) 湯洗した前記銀めっきを空気乾燥する工程、
 - (4) 乾燥した前記銀めっきを S H 基を有する有機化合物で処理する工程、
 - (5) 処理された前記銀めっきを湯洗する工程、
 - (6) 湯洗した前記銀めっきを空気乾燥する工程、
- からなることを、その解決手段としている。

以下、本発明について更に詳細に説明する。

しかしながら、メルカプタンによる変色防止処理及び水切り剤処理にあつては共にめっき表面にシミが現れる場合があり、このめっき表面のシミに起因して銀の変色を促進するという問題があった。

従つて、本発明はこの問題を解決するために創案されたものであつて、

銀めっきを施した基材のめっき表面を S H 基を有する有機化合物を用いて処理した後、湯洗してから乾燥することにより、

銀めっき表面にシミが現れず、その結果銀の変色を防止する銀めっきの後処理方法を提供することを目的とする。

E. 課題を解決するための手段及び作用

本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、銀めっきの後処理方法として S H 基

まず、本発明に係る銀めっきの後処理方法における銀めっき工程に使用しうる基材としては銀が熱および電流の良導体であることから、特に電気部品、食器、装飾部品、医療用器材部品、楽器などが挙げられる。

この基材に通常用いられる銀めっき操作、例えばブスパー銀めっき工程などにより銀めっきを得る。

この際、銀は貴金属でイオン化傾向が小さいので、置換めっきが乏しきりやすく、密着不良になりやすいので、あらかじめ銀ストライクめっきを施すのが好ましい。

次に、本発明による湯洗工程とは乾燥剤にめっき品を湯洗いすることで、単に湯で洗うだけでなく、めっき品を温めて、乾かすという意味もある

防止処

表面に

シミに

あった。

めに割

H基を

洗して

銀の変

化するこ

洗液研

でSH基

方法にお

ては銀が

きに電気

装置な

な、例え

ば、例え

小さいの

よになり

つきを適

剤にめっ

だけでな

はもある

ため致少ぐらい入れてめっき品を退めることをい
い、この湯洗に使用する水は乾燥後のシミを防ぐ
ため純水を用いるのが望ましい。

更に湯洗工程を終了した銀めっき品を空気乾燥
する。ここで空気乾燥するのは自然乾燥するとめ
っき表面のシミの原因となる場合があるためであ
る。

次に乾燥を終了した銀めっき品をSH基を有す
る有機化合物で処理する。これにより乾燥後の銀
めっき品にシミが生ぜず、このシミを起因とした
銀の変色を防止しうる。

ここで本発明に使用しうるSH基を有する有機
化合物としては脂肪族炭化水素の水素原子をSH
基で置換した化合物であるいわゆるメルカプタン、
又は芳香族炭化水素の水素原子をSH基で置換し

なお、通常、メルカプタン処理後はトリクロロ
エタン又は中性洗剤で処理するがトリクロロエタ
ン洗浄にあっては銀とメルカプタンの被膜を薄く
してしまい、変色防止効果が低下し、中性洗剤洗
浄にあっては変色防止効果は低下しないが洗浄後
に十分に洗浄する煩わしさがある点でも本発明によ
る湯洗は有利と言える。

次に湯洗工程を終了した銀めっき品を再度空気
乾燥に処し、本発明に係る銀めっきの後処理方法
を終了する。

こうして得られる本発明による銀めっき品はめ
っき表面にシミが生ぜず、しかも銀の変色も生じ
ないので、外観に衰れかつ電氣的接触も良く、電
気部品等に好適に使用しうる。

F. 実施例

た化合物であるいわゆるチオフェノールなどが挙
げられる。具体的にはメルカプタンとしてメルカ
プト酢酸、メルカプトシクロヘキサンなどを、チ
オフェノールとして1-フェニル-5-メルカプ
トテトラゾール、メルカプトナフトール、メルカ
プトジフェニルメタンなどをそれぞれ挙げるこ
とができ、好ましくはヘキサデシルメルカプタンを
トリクロロエタンに10倍に希釈して用いる。
このヘキサデシルメルカプタンは一般に銀の変色
防止剤として知られている。

更に、このSH基を有する有機化合物で処理し
た銀めっき品を再度湯洗する。これにより直接乾
燥するよりも、銀めっきの変色防止効果が強化さ
れる。このことは湯洗による熱のため銀とメルカ
プタン被膜の密着性がよくなるためと考えられる。

以下、本発明に係る銀めっきの後処理方法の詳
細な説明を実施例に基づいて説明する。

1. 実施例 本発明による銀めっきの後処理方法

(1) 表-1、試料NO. 6に示す処理工程に
従い、まず基材となる銀(C1100BB-1/
2H)に工程NO①に示すブスパー銀めっき工程
〔キリンス処理→水洗→中和(NaCN)→チー
ピング→ブラッシング(みがき粉)→水洗→スト
ライクめっき(AgCN3.5g/l, KCN9.
7g/l)→めっき(AgCN36g/l, KC
N90g/l, 光沢剤シリバリューム)→回収槽
→水洗〕により厚さ2μmの銀めっきを得た。次
に得られためっき層を湯洗いし、更に空気乾燥し、
加えてトリクロロエタンで10倍希釈したヘキサ
デシルメルカプタンで処理し、再度湯洗した後空

気乾燥を行い、鋳めっきの後処理方法を施した。

(2) この本発明に係る鋳めっきの後処理方法を施した鋳にガス腐食試験装置（（株）山崎精機研究所GH-180形）により硫化水素（ H_2S 、3ppm）を用いて40℃、80%RHの条件で H_2S 暴露試験を行い、鋳の変色度合い及びシミの有無等による総合評価をそれぞれ表2及び表3に示す。

(3) 表-1、試料NO. 6以外に示す処理工程に従い、実施例(2)と同様な方法により鋳の変色度合い及びシミの有無等による総合評価を同様にそれぞれ表2及び表3に示し、これらを比較例とした。

2. 処理工程

本発明による処理工程を実施例として試料NO.

6に、その比較例として試料NO. 1～5及び7～13に表1に示すようにそれぞれの処理工程をす。

(以下余白)

-11-

表1 処理工程

試料NO	工程 NO								
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
1	air乾								
2			乾燥						
3		乾燥	air乾						
4		乾燥	乾燥	air乾					
5					乾燥				
6					乾燥				
7	乾燥	乾燥	air乾	乾燥	乾燥	air乾			
8					乾燥	乾燥	air乾		
9							乾燥		
10		乾燥	乾燥	air乾	乾燥	乾燥	air乾		
11							乾燥	乾燥	air乾
12							乾燥	乾燥	air乾
13			乾燥	乾燥	乾燥				

3. 実験結果

(1) 上記表1に示した処理工程に従った試料

-12-

NO. 6（実施例）及び試料1～5及び7～13（比較例）におけるシミの有無及び鋳の変色防止に大別し、それぞれの評価を表2に示す。

(以下余白)

110474(6)

ルカプタ

し、試料

ン処理を

る。試料

ン処理を

わかる。

1~4は

変色が生

は8時間

からも理

.

うつき表面

、4時間

ている。従

後、十分

ボタン処

止できる。

示す処理

の色の変色

化合物を用

ることによ

るも色の変

2方法によ

ることから、

部品、装

ができる。

(2) 本発明は通常の金属めっきに用いる水切

剤処理工程及びトリクロロニタン、又は中性炭素

での処理工程を除外できるので、工程の簡易化を

図れると共に作業の煩雑化を防止しうる。

代理人 志賀富士弥



外1名

特開平 4-110474(7)

表2 各種処理工程における総合評価

試料	シミの有無	変色防止効果	総合評価
1	○	×	×
2	×	×	×
3	△	×	×
4	△	×	×
5	○	△	△
6	○	○	○
7	○	△	△
8	○	△	△
9	△	△	△
10	△	○	△
11	△	△	△
12	△	△	△
13	△	△	△

記号：良 △：可 ×：不可

(2) シミの有無について

シミの原因としては水切剤とメルカプタンが考えられるので、表1に示す試料NO. 1～NO. 13の処理工程に従ってめっき表面観察によりシ

後、水洗することでシミを防止できることがわかる。

一方、試料NO. 13は水切剤処理後に水洗を行わないがメルカプタン処理することでシミが防止されたことが試料NO. 2との対比から理解される。これらのことから、水切剤処理はシミの有無に影響するのに対し、メルカプタン処理はシミの防止に役立つことがわかった。このことは水切剤処理を行わず、メルカプタン処理のみ行う試料NO. 5～8でもシミがほとんど観察されないことから理解される。なお、シミの処理方法として、一般にトリクロロエタン洗浄と中性洗剤洗浄が行われているが本発明に係る銀めっきの後処理方法にあっては試料NO. 9～12によりシミの処理効果はないと判断される。

ミの有無について調べた。

① 表2に示す試料NO. 2～4及びNO. 3～10はいずれもめっき後、水切剤（アイ・デイ・アール：日本キザイ（株））浸漬を行ったシミの有無についての結果である。ここでめっき後、水切剤処理を行うのは一般に水切剤がめっきの乾燥を早めると共に一時防錆の効果もあるとされているためである。

② 試料NO. 2及び13は水切剤処理後、自然乾燥したものであるのに対し、試料NO. 3、4、9～13は水切剤処理後、水洗したものである点で、相違している。この結果、試料NO. 2はシミが残るのに対し、試料NO. 3、4、9～13はほとんどシミが残らないことがわかる。これらのことから、めっき後、水切剤処理を行った

(3) 銀の変色防止

表1に示した処理工程に従った試料NO. 6（実施例）及び試料NO. 1～5及び7～13（比較例）における銀の変色防止効果を表2に示し、更にH₂S暴露試験（装置：（株）山崎精機 研究所GH-180形、条件：H₂S、3ppm、40℃、30%RH）による銀の変色度合いの経時的変化を表3に示す。

（以下余白）

表3 H₂S 暴露試験による銀の変色度合い(官能検査)

時間 試料NO.	4H	8H	12H	27H	35H	43H
1	△	△	△	×	×	×
2	×	×	×	×	×	×
3	△	△	△	×	×	×
4	△	△	△	×	×	×
5	○	○	△	×	×	×
6	◎	◎	○	△	△	×
7	○	○	△	×	×	×
8	◎	◎	○	×	×	×
9	○	○	△	×	×	×
10	◎	◎	○	△	×	×
11	○	○	△	×	×	×
12	◎	◎	○	×	×	×
13	○	○	△	×	×	×

(備考) 変色度合いの官能的表し方

本報での変色度合い官能強度の基本的表現順位

変色無し<わずかく 薄く 濃
記号 ◎ < ○ < △ < ×

-19-

に水洗、湯洗しなければならない(NO. 3, 4 参照)。

③ 更に、試料6はH₂S暴露試験で35時間まで銀の変色が少ないことがわかる。このことはメルカプタン処理後、直接乾燥またはシミの処理方法として一般に行われているトリクロロエタン洗浄と中性洗剤洗浄したものよりも湯洗したものの方が銀の変色に与える影響が少ないことを意味する。この湯洗による銀の変色防止効果は試料NO. 10がメルカプタン処理後に湯洗することでH₂S暴露試験で27時間まで銀の変色が少ないことから理解される。

(4) 結論

① 試料NO. 5~8で示す水切剤を使用しない工程で処理すれば、めっき表面にシミは残らない。

① 試料NO. 1~4はめっき後、メルカプタン処理を行わない処理工程であるのに対し、試料NO. 5~13はめっき後、メルカプタン処理を行う処理工程である点で、相違している。試料NO. 5~13の結果から、メルカプタン処理を行うことで銀の変色を防止できることがわかる。このことは、表3の結果から試料NO. 1~4はH₂S暴露試験で4時間経過後でも銀の変色が生じているのに対し、試料NO. 5~13は8時間経過するまで銀の変色があまりないことから理解される。

② また、試料NO. 2は水切剤がめっき表面にシミとして残ると銀の変色を促進させ、4時間暴露程度で全面褐色に至ることを示している。従って銀の変色を防止するには水切剤処理後、十分

-20-

い。

② 試料NO. 6, 10で示すメルカプタン処理をした後、湯洗すれば、銀の変色が防止できる。

③ 以上のことから、試料NO. 6で示す処理工程でめっき表面にシミが残らず、かつ銀の変色も防止できる。

G. 発明の効果

(1) 本発明はSH基を有する有機化合物を用いて処理した後、湯洗してから乾燥することにより、銀めっき表面にシミが生ぜず、しかも銀の変色を防止しうる。

従って本発明に係る銀めっきの後処理方法によれば、外観に優れた電気的接触も良いことから、電気部品、食器、装飾部品、医療用器材部品、楽器などの銀めっき品を好適に得ることができる。

(19) Japan Patent Office (JP)
(12) Kokai Tokkyo Koho (A): Official Gazette for Kokai Patent Applications
(11) Japanese Patent Application Kokai Publication No.: Heisei 4-110474
(43) Kokai Publication Date: April 10, 1992
(51) Int. Cl.⁵ Discrimination no.: JPO Adjustment no.
C 23 C 18/16 6919-4K
18/42 6919-4K

Examination request: Not requested

Number of inventions: 1 (7 pages)

(21) Application Filing No.: Heisei 2-229497

(22) Application Filing Date: August 30, 1990

(72) Inventor: Haruhisa Ishigaki
2-1-17 Ozaki, Shinagawa-ku, Tokyo; Meidensha Corp.

(72) Inventor: Emiko Umino
2-1-17 Ozaki, Shinagawa-ku, Tokyo; Meidensha Corp.

(71) Applicant: Meidensha Corp.
2-1-17 Ozaki, Shinagawa-ku, Tokyo

(74) Representative: Attorney Fujiya Shiga, one other

(54) Title of the invention: Post-processing method for silver plate

Specifications

1. Title of the invention

Post-processing method for silver plate

2. Claim

1. What is claimed is a post-processing method for silver plate comprising the following:

- (1) Process for silver plating an element
- (2) Process for water bathing the silver plate
- (3) Process to air dry the water bathed silver plate
- (4) Process for treating the dried silver plate with an organic compound having SH radical
- (5) Process for water bathing the treated silver plate
- (6) Process to air dry the water bathed silver plate.

3. Detailed specifications

A. Area of industrial use

This invention concerns a post-processing method for silver plate, specifically a post-processing method which leaves no spotting on the plate surface and is highly effective in preventing discoloration change of the plate surface.

B. Outline of the invention

This invention makes it possible to attain silver plated products without spotting on the plate surface and for which discoloration of the plate surface is prevented. This is possible because the post processing method for silver plate treats the plate surface of an element which has been silver-plated using an organic compound having SH radical and then water bathes and dries the plated element.

C. Prior art

Silver is a good conductor of heat and electricity and is widely used in plating for electronics parts, flatware, ornamental parts, medical instruments, and musical instruments.

However silver plated products are easily discolored by exposure to air. In particular, silver plated products produce silver sulfide from sulfide gas (mainly hydrogen sulfide) present in the atmosphere. The problem is that, since the product turns brown, appearance and electrical contact become bad. In order to resolve this problem, a post-processing treatment to prevent discoloration is performed on the surface of the silver plate.

Mercaptan is generally known to be a preventive agent in the treatment to prevent discoloration.

On the other hand, in the current silver plating process, treatment with a dewatering agent is usually performed in order to speed up drying after silver plating.

D. Problems to be solved by the invention

However, sometimes the treatment with mercaptan to prevent discoloration and the dewatering agent treatment together make spotting on the plate surface. A problem is an acceleration of the silver discoloration caused by spotting on the plate surface.

Consequently, this invention was conceived as an original idea in order to resolve this problem. The objective of this invention is to provide a post processing method for silver plate which leaves no spotting on the plate surface and as a result, prevents the discoloration of the silver. This is possible because the post processing method for silver plate treats the plate surface of an element which has been silver-plated using an organic compound having SH radical and then water bathes and dries the plated element.

E. Means for resolving the problems and Operation

As a result of diligent research to resolve the problem discussed above, the inventors discovered that spotting did not occur on the silver plate surface and that discoloration of the silver could be prevented as follows, thus achieving the post-

processing method for silver plate of this invention: as a post processing method for silver plate, treating the plate surface of an element which has been silver-plated using an organic compound having SH radical and then water bathing and drying the plated element.

Specifically the post processing method for silver plate of this invention becomes a means of resolving the problems by comprising the following:

- (1) Process for silver plating an element
- (2) Process for water bathing the silver plate
- (3) Process to air dry the water bathed silver plate
- (4) Process for treating the dried silver plate with an organic compound having SH radical
- (5) Process for water bathing the treated silver plate
- (6) Process to air dry the water bathed silver plate.

This invention is explained in more detail below.

Because silver is a good conductor of heat and electricity, electronics parts, flatware, ornamental products, medical instruments, and musical instruments, etc., are listed as the elements used in the silver plating process in the post processing method for silver plate of this invention.

A usual silver plating operation, a silver bus bar process for example, is used to attain silver plate on these elements.

Silver is a noble metal with little tendency to ionize. At that time, therefore, it is desirable to create a silver strike plate in advance because a substitute plate easily occurs and adhesion becomes poor.

Next, water bathing process in this invention is not merely washing with water, but water bathing the plated item in a desiccating agent. Water bathing also means heating and then drying the plated element, and thus means that the plated element is placed in the bath for a few seconds and heated. The water used in this water bath is preferably purified water in order to prevent spotting after drying.

Furthermore, the silver plated element is air dried after the water bathing process is complete. Here, air drying is used because natural drying sometimes causes spotting of the plate surface.

Next, after drying is complete, the silver plated item is treated with an organic compound having an SH radical. Thus, the silver plated item does not become spotted after drying and discoloration of the silver, which is caused by this spotting, is prevented.

The organic compound having an SH radical used in this invention may be mercaptan, which is a compound in which the hydrogen atom of an aliphatic hydrocarbon is replaced with an SH radical, or thiophenol, which is a compound in which the hydrogen atom of an aromatic hydrocarbon is replaced with an SH radical. Specifically the mercaptan may be mercaptocyclohexane or mercaptoacetate; the thiophenol may be 1-phenyl-5-mercaptotetrazole, mercaptonaphtol, or mercaptodiphenylmethane. Preferably hexadecylmercaptan diluted 10 times with trichloroethane is used. This hexadecylmercaptan is generally known as an agent to prevent the discoloration of silver.

Then, the silver plated item treated with this organic compound having an SH radical undergoes the water bath once more. This works better to prevent the

discoloration of silver plate than direct drying. This is because the heat from the water bath improves the adhesion of the silver and mercaptan film.

Moreover, the product is usually treated with trichloroethane or a neutral detergent after the mercaptan treatment. However, trichloroethane rinsing makes the silver and mercaptan film thin and reduces the discoloration preventive effects; rinsing with a neutral detergent does not reduce the discoloration prevention effects, but it is doubtful that the rinsing was sufficient. Therefore, the water bathing in this invention is said to be better.

Next, after the water bath process is complete, the silver plated product undergoes air drying again and the post processing method for silver plate of this invention is complete.

The silver plated product attained according to the method of this invention has no spotting on the plate surface and no discoloration of the silver. Thus, the appearance is superior and electrical contact is also good; the product is optimum for use in electronics components.

F. Working examples

Below a detailed explanation of the post processing method for silver plate of this invention is given based on the Working examples.

1. Working example

Post processing method for silver plate of this invention

(1) According to the treatment process shown in Table 1, Sample No. 6, a 2 μ m thick silver plate was applied to silver (C1100BB-1/2H) as the element through a silver bus bar process [****kirinsu**** {Crimson note: transliteration of Japanese. term could not be confirmed. It is probably a transliteration into Japanese of a Western name.} treatment > rinsing > neutralization (NaCN) > taping > brushing (polishing powder) > rinsing > strike plating (AgCN 3.5 g/l, KCN 9.7 g/l) > plating (AgCN 36 g/l, KCN 90 g/l, brightening agent ****silibarium**** {Crimson note: transliteration of Japanese. } > recovery tank > rinsing] shown in Process No. (1). Next, the plate layer attained underwent the water bath, air drying, and processing with hexadecylmercaptan diluted 10 times with trichloroethane. After undergoing the water bath again, air drying was performed and thus the post processing method for silver plate was performed.

(2) Silver which has undergone the post processing method for silver plate of this invention underwent an H₂S exposure test under conditions of 40°C and 80% RH, using a gas corrosion testing device (Yamazaki Seiki Kenkyusho Model GH-180). A general evaluation according to the degree of silver discoloration and the presence of spotting was made and results are shown in Tables 2 and 3 respectively.

(3) According a treatment process other than that shown in Table 1, Sample No. 6, a comparative example was prepared with the same method as in Working example (1). A general evaluation according to the degree of silver discoloration and the presence of spotting was made and the results shown in Tables 2 and 3 respectively.

2. Treatment process

The treatment process according to this invention was performed on Sample No. 6 as a working example and as comparison examples on Samples No. 1-5 and 7-13, as shown in Table 1.

(Below is blank) [sic]

Table 1. Treatment processes

Column header across the top reads "Process". Far left column header reads "Sample".

Key (reads vertical column number, horizontal column number):

1, 2:	Air drying
2-13, 1:	Plating
2, 3:	Natural drying
2-4, 2:	Dewatering agent
3-4, 3:	Rinsing
3, 4:	Air drying
4, 4:	Water bath
4, 5:	Air drying
5, 5	Natural drying
5-8, 2:	Water bath
5-8, 3:	Air drying
5-8, 4:	Mercaptan
6, 5:	Water bath
6-7, 6:	Air drying
7, 5:	Trichloroethane
8, 5:	Neutral detergent
8, 6:	Rinsing
8, 7:	Air drying
9-13, 2:	Dewatering agent
9-12, 3:	Rinsing
9-12, 4:	Water bath
9-12, 5:	Air drying
9-12, 6:	Mercaptan
9, 7:	Natural drying
10, 7:	Water bath
10, 8-11:	Air drying
11, 7:	Trichloroethane
12, 7:	Neutral detergent
12, 8:	Rinsing
12, 9:	Air drying
13, 3:	Natural drying
13, 4:	Mercaptan
13, 5:	Natural drying

Unmarked callouts are illegible.

3. Experimental results

(1) Sample No. 6 (Working example and Samples No. 1-5 and 7-13 (Comparison examples) processed according to the treatment processes shown in Table 1 were distinguished according to the presence of spotting and the prevention of silver discoloration. The results are shown in Table 2.

(Below is blank) [sic]

Table 2. General evaluation of various treatment processes

Column headers in order from right to left:

Sample

Presence of spotting

Discoloration prevention

General evaluation

Symbols: Circle=Good, Triangle=Acceptable, X= Not acceptable

(2) Presence of spotting

Mercaptan and the dewatering agent are thought to be the cause of spotting. Therefore, the presence of spotting on the plate surfaces, made according to the treatment processes for Samples No. 1-13 in Table 1, was visually inspected.

(1) Table 2 shows the results for the presence of spotting when all of Samples No. 2-4 and No. 9-10 were soaked in a dewatering agent (IDR: Nippon Kizai K.K.) after plating. After plating, the dewatering treatment is used since the dewatering agent generally hastens drying of the plate while also conferring anticorrosive effects temporarily.

(2) Samples No. 2 and 13 underwent natural drying after treatment with the dewatering agent. Meanwhile, Samples No. 3, 4, and 9-13 were rinsed after treatment with the dewatering agent. As a result, while spotting remained on Sample No. 2, almost no spotting remained on Samples No. 3, 4, and 9-13. This shows, therefore, that spotting can be prevented by rinsing after plating and then treatment with the dewatering agent.

Meanwhile, Sample No. 13 underwent mercaptan treatment instead of rinsing after the treatment with the dewatering agent. Comparison with Sample No. 2 showed that this prevented spotting. Thus, while treatment with the dewatering agent does influence the presence of spotting, mercaptan treatment also serves to prevent spotting. This was also demonstrated by the fact that spotting was not observed in Samples No. 5-8 which underwent only mercaptan treatment and not treatment with the dewatering agent. Moreover, rinsing with trichloroethane and rinsing with a neutral detergent are generally performed as treatments for spotting, but were determined to have no spotting treatment effects according to Samples No. 9-12 in the post processing treatment method for silver plate of this invention.

(3) Preventing the discoloration of silver

Table 2 shows the preventive effects for silver discoloration in Sample No. 6 (working example) and Samples No. 1-5 and 7-13 (comparison examples) processed according to the treatment processes shown in Table 1. Table 3 shows the change over time of the degree of silver discoloration according to an H₂S exposure test [Device: Yamazaki Seiki Kenkyusho Model GH-180, Conditions: H₂S 3 ppm, 40°C, 80% RH].

(Below is blank) [sic]

Table 3. Degree of silver discoloration caused by H₂S exposure test (functional inspection)

[Column headers across the top indicate time in hours. Far left column shows sample numbers.]

Note: Functional expression of degree of discoloration.

Functional strength of discoloration is shown in the following basic order

Concentric circles=No discoloration < Circle=Slight < Triangle=Thin < X=Heavy

(1) Samples No. 1-4 do not undergo mercaptan treatment after plating, but Samples No. 5-13 do undergo mercaptan treatment after plating. The results for Samples No. 5-13 show that silver discoloration can be prevented with the mercaptan treatment. The results in Table 3 show that while Samples No. 1-4 have silver discoloration after four hours of the H₂S exposure test, Samples No. 5-13 have almost no discoloration for up to 8 hours.

(2) Sample No. 2 became completely discolored after four hours of exposure, showing how the dewatering agent remains on the plate surface as spotting and accelerates silver discoloration. Consequently, sufficient rinsing and water bathing after treatment with the dewatering agent are necessary to prevent silver discoloration (See No. 3 and 4).

(3) Furthermore, Sample No. 6 showed little discoloration for up to 35 hours in the H₂S exposure test. This means that samples which undergo water bathing are less affected by silver discoloration than samples which were dried or underwent rinsing with trichloroethane or neutral detergent, which are generally used as spotting treatment methods, after mercaptan treatment. Water bathing's effects of preventing silver discoloration are also shown by the fact that Sample No. 10 underwent water bathing after mercaptan treatment and had little discoloration for up to 27 hours in the H₂S exposure test.

(4) Conclusion

(1) Spotting does not remain on the plate surface if a process where a dewatering agent is not used as shown in Samples No. 5-8 is used.

(2) Silver discoloration can be prevented if water bathing is performed after mercaptan treatment as shown in Samples No. 6 and 10.

(3) The above situation indicates that the treatment process shown for Sample No. 6 does not leave spotting on the plate surface and can also prevent silver discoloration.

G. Effect of the invention

(1) This invention leaves no spotting on the silver plate surface and prevents silver discoloration because after treatment using an organic compound having an SH radical, the plated element then undergoes water bathing and drying.

Consequently, a silver plated product, such as electrical component, flatware, ornamental product, medical instrument, or musical instrument, which is ideal because the product has a superior appearance and good electrical contact can be attained with the post processing method for silver plate of this invention.

(2) This invention can eliminate the need for a complex operation and simplify the processing since the treatment processes with trichloroethane or detergent and the dewatering agent treatment process, which are usually used in metal plating, can be eliminated.

Representative Fuji Hiro Shiga